

极化中子衍射及在电子自旋密度研究中的应用

Brenda A. Dougan, 薛子陵*

Department of Chemistry, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996-1600, USA

* 通讯作者, E-mail: xuc@utk.edu

收稿日期: 2009-05-11; 接受日期: 2009-06-16

摘要 极化中子衍射方法常用于研究含未配对电子化合物中电子自旋密度的分布. 分子中电子自旋密度分布从一个独特的角度反映化合物的磁性质. 本文介绍极化中子衍射方法的背景知识和基本原理. 包括中子源、中子和X射线衍射、极化中子衍射, 以及一些常用的实验数据处理方法. 选用几个实例总结了用极化中子衍射方法得到的电子自旋密度分布在无机和有机化学中的应用. 通过单分子磁体 $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ 和氰基桥联化合物 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 说明如何用该方法研究金属原子间的磁相互作用; 并通过 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 这个只含一个未配对电子的化合物来说明如何获得化合物中金属和配体上小的自旋密度; 最后介绍了该方法在 nitronyl nitroxide 自由基研究中的应用.

关键词

极化中子衍射
电子自旋(或未配对电子)密度
顺磁
反铁磁
磁结构因子

1 背景

很多光谱方法被广泛地用来研究化合物中未配对电子和磁性质. 例如, 磁性原子核作为局部的探针, 在电子顺磁共振 (ESR) 和核磁共振 (NMR) 中被用来分别测定顺磁化合物中电子的 g -张量和顺磁化合物中磁超精细相互作用^[1-6]. 由于未配对电子通常在分子的价轨道中, 主要是起决定于未配对电子的化合物磁性质对化学键的变化非常敏感. 这些光谱特性, 特别是电子顺磁共振光谱, 对于提供过渡金属的电子构型和分子中电子自旋密度的分布特别有用. 光谱方法探测化合物波函数和化学键能量方面的性质. 极化中子衍射 (PND) 则检测这些波函数和化学键空间方面的性质, 从而提供这些化学键的一些不同的特性. 极化中子衍射作为一个独特的方法可直接提供化合物中电子自旋密度分布.

1.1 中子源

进行中子衍射研究, 需要一个中子源. 全世界有

一些中子科研设施^[7-18]. 在中国, 中子设施包括设在北京中国原子能研究所的研究型重水反应堆 (HWRR) 和即将完成的中国先进重水研究堆 (CARR)^[7], 以及正在广东省东莞建设中的中国散裂中子源 (CSNS)^[8]. 国外用户设施包括在法国 Grenoble 市的 Institut Laue-Langevin (ILL) 研究所^[9], 法国 Saclay 市的 Laboratoire Léon Brillouin (LLB) 实验室的 ORPHEE 反应堆^[14], 英国卢瑟福·阿普尔顿实验室 (Rutherford Appleton Laboratory) ISIS 脉冲中子源^[9], 美国橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory) 高通量同位素反应堆 (High Flux Isotope Reactor 或 HFIR) 和新的散裂中子源 (Spallation Neutron Source 或 SNS)^[15,16], 日本 Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) 中的日本散裂中子源 (Japan Spallation Neutron Source 或 JSNS)^[17] 以及在澳大利亚 Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) 的 OPAL 反应堆^[18]. ISIS, SNS

和JSNS使用脉冲散裂源, 而HWRR, CARR, ILL, ORPHEE, HFIR, 和 OPAL使用反应堆中子源. 下面介绍它们运作的原理.

(1) 散裂中子源. 散裂中子源首先在一个离子源产生带负电荷氢离子 (H^-) 的脉冲束. 这个脉冲束被加速到极高的能量 (2.5~100 兆电子伏). 当该氢离子脉冲束进入一个同步加速器中, 该加速器除去 H^- 离子中的两个电子而产生质子 (H^+). 这些质子再进行积累已获得更高的质子密度. 积累过程结束时, 质子被周期性地提取并被脉冲式地引导到一个金属靶上. 该金属为含很多中子的元素如钽或汞. 在金属靶上, 质子脉冲撞击金属钽 (ISIS) 或汞 (SNS和JSNS), 从而爆发产生快速中子. 这些快速中子必须被减速或调制以便获得研究所需的中子能源或波长. 通常通过让快速中子经过一个水或液态氢的池子以制“冷”^[9-13]. 到中子衍射仪的中子有两个重要的特征:

(1) 中子束为脉冲型的. 例如, 重复频率为 60 Hz; (2) 中子束有一系列的波长. 因此需要用单晶飞行时间 (Time-of-Flight 或 TOF法) 中子衍射技术以得到晶体结构^[9,19]. 正在建造的美国散裂中子源 (SNS) 上的单晶衍射仪TOPAZ将使用这一技术.

(2) 反应堆中子源. 高通量反应堆HWRR, CARR, ILL, ORPHEE, HFIR, 和OPAL通过裂变浓缩铀-235产生中子束. 反应堆周围有几个导管捕获并传送中子. 如所用热源不同, 则可产生一系列具有不同能量的中子. 这些中子通过导管送到所用的仪器上^[9-13]. 与通过散裂产生的中子束不同, 从反应堆产生的中子源具有以下特点: (1) 中子束在时间上是连续的 (而不是脉冲型的); (2) 通常中子束通过一个单色器以选择单波长的中子, 如ILL 的D9 四圆衍射仪使用 0.8371(2) Å. 也有一些仪器使用完整的中子波段.

两种中子源各有优缺点. 例如, 与散裂产生的中子不一样, 高通量反应堆产生低能量的中子. 这两种方法使用不同的手段降低背景噪音. 反应堆通过屏蔽核裂变降低背景噪音. 而散裂法则通过中子脉冲和关闭中子源以降低背景噪声. 如需高分辨数据, 则用散裂源产生的脉动中子束 (而不是反应堆中子源) 测量. 实验所用的中子源对于所收集数据的质量和数量起关键的作用^[12].

1.2 中子与 X 射线衍射

在此首先讨论散射, 衍射以及弹性和非弹性散射. 当 X 射线或中子束入射进入晶体, X 射线或中子束将从晶体散射出来. 这称之为散射. 在这个过程中, 一些光子或中子不进行能量传递而保持自己的能量. 只有它们的传播方向发生变化. 这种散射称为弹性散射. 其他一些光子或中子进行能量传递, 其波长变得更长. 这种散射称为非弹性散射. 在弹性散射时, 如 X 射线或中子束的波长与晶格的间距相似, 散射的光子或中子根据布拉格方程 (1) 进行干涉.

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

其中 λ 是 X 射线或中子的波长, d 是晶体平面之间的间隔, θ 是散射角, n 是一个整数.

这被称为衍射 (也称为布拉格散射或布拉格衍射). 这是用 X 射线或中子衍射实验确定晶体结构及本文所讨论的用极化中子衍射实验以确定自旋密度的原理.

X 射线光子由晶体中原子的电子壳层散射. 因此, X 射线衍射给出晶胞中化合物的电子密度分布. 与此不同, 中子同时具有波色和粒子二性. 中子的波色特性是中子衍射的基础. 中子的一个特性是它们具有 1/2 自旋和磁矩. 因此, 在中子衍射过程中, 中子束与晶体中的原子核和未配对电子的自旋和磁矩相互作用. 后者是用中子衍射研究电子自旋密度的基础, 我们将在下一节详细讨论.

X射线和中子散射的长度有显著的差异^[9-13]. 中子衍射有利于寻找轻原子及区分同位数或原子序数相近的原子, 如氢和氘或氮和氧^[9-13]. 从这个意义上说, X射线散射和中子散射互补. X射线衍射实验提供分子中电子密度的分布, 而中子衍射实验则提供分子中原子核的位置和未配对电子密度的分布.

在进行极化中子衍射实验前, 需先测定化合物的晶体结构以获得原子的位置和热参数等. X 射线和非极化中子衍射一般都被用来测定晶体结构. 虽然低温下通过 X 射线和中子衍射所得到的晶体结构十分相似, 但这两种方法如表 1 所列有一些差别.

1.3 极化中子衍射 (PND)

极化中子衍射 (PND) 通常用于含未配对电子

表 1 X射线和中子的特性^[11]

	X 射线	中子
属性	电磁波	粒子波
电荷	0	0
自旋	1	1/2
磁矩(μ_N)	0	-1.9130428(5)
典型波长(\AA)	1.5418	1.50

化合物的单晶. 除使用极化中子束外, PND实验类似一般中子衍射实验^[20-25]. 在获得极化中子束的过程中, (非极化) 中子束首先穿过一个自旋过滤器. 自旋过滤器由一个极化晶体 (这种情况下它也是一个单色器)^[22] 或一个用于脉冲中子的³He自旋过滤器组成^[23,24], 以得到例如一个自旋向上 ($m_s = +1/2$) 中子束. 极化晶体如Heusler合金 Cu_2MnAl 是铁磁材料, 它常常被用于从反应堆产生的极化中子^[22]. 当极化晶体放入一个磁场中, 极化晶体中的电子自旋沿磁场

方向极化. 当非极化中子束被极化晶体散射时, 沿布拉格 [111] 衍射的中子为单色并且沿磁场方向极化.³He自旋极化过滤器可以用于一定能量范围的中子, 因此适合于脉冲中子的极化^[23,24]. ³He核同位素有两个质子和一个中子. 因此在³He核的极化中占主导地位的是未配对的中子^[24]. 在一个充满³He气的光学池中, 用偏振光来不停地激发³He核以保持它们的极化^[23]. 这些极化的³He核捕获自旋与其相反的中子, 并让其自旋相同的中子通过. ³He自旋极化过滤器将被用于SNS的 TOPAZ单晶衍射仪上.

通过极化晶体/单色器或³He自旋过滤器的极化中子束然后通过一个自旋倒转器. 当这个自旋倒转器关闭时, 中子自旋 ($m_s = +1/2$) 不变. 当自旋倒转器是开启时, 中子的自旋翻转 ($m_s = -1/2$). 这一过程给出与外部磁场平行 (\uparrow) 或相反的 (\downarrow) 的极化中子束(示意图 1).

图 1 所示为 ILL 的极化中子衍射仪 D3 的一张

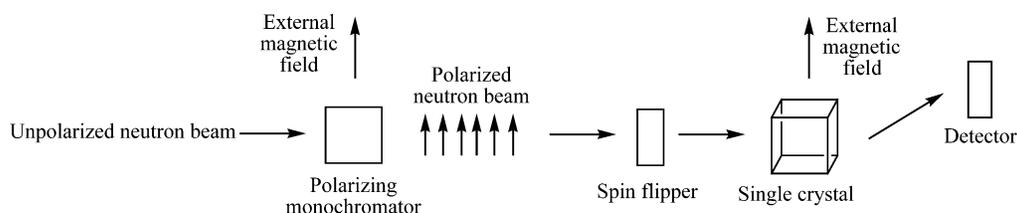


示意图 1 使用反应堆中子源的极化中子衍射基本操作图^[20-25]. 如使用脉冲中子衍射, 用一个³He自旋极化过滤器取代极化晶体/单色器 (以及极化铁磁材料的外部磁场)

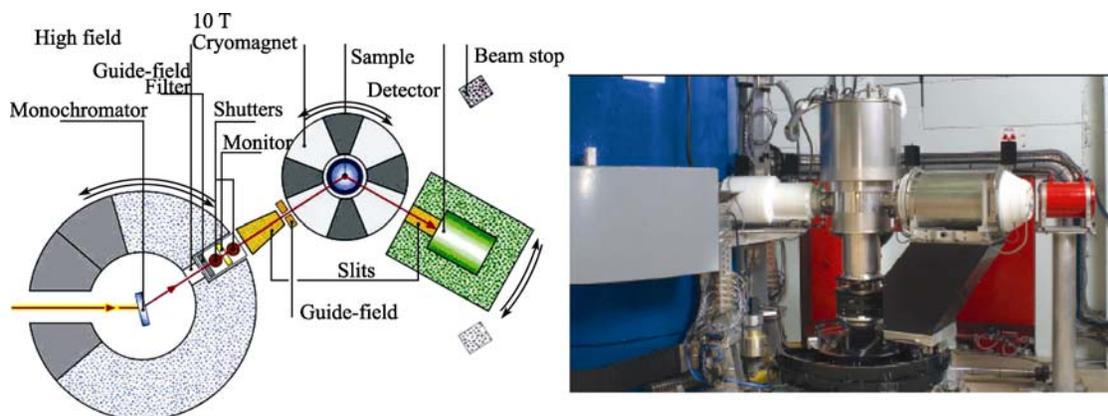


图 1 ILL的极化中子衍射仪D3的示意图和一张照片^[21,25]

(ILL 和法国 Grenoble 市 Artechnique Photographie 摄影社摄影; 经 ILL 同意转载)

照片^[21]. 实验常用一个 10 特斯拉 (T) 的磁铁在低温下 (如, 2~4 K) 进行. 这样的温度低于许多顺磁化合物的临界温度(或居里温度), 使这些顺磁铁沿外部磁场的方向进行自发有序的排列^[21,26]. 换言之, 低温和强磁场使晶体中未配对电子自旋沿外部磁场的方向排列. 如果晶体具有铁磁或亚铁磁性, 一般也可以通过该法用于 PND 研究. 唯一例外的是, 当晶体通过该法自发有序地排列, 形成一个反铁磁物质而最后没有磁性. PND 通常不能用于研究这种反铁磁晶体.

极化中子衍射研究也可使用如 HFIR 的 HB-1 三轴分光计/衍射仪^[27-30]. 三重轴谱仪/衍射仪的结构显示在示意图 2 中^[27-30]. 该仪器既收集没有经历能量转移 (即弹性散射) 的布拉格衍射中子又收集那些经历能量转移 (即非弹性散射) 的散射中子. 该仪器具有多功能, 因为它的分析仪, 也就是一个晶体, 可以用来扫描散射中子的波长. 在实验中, 它是一个谱仪以收集非弹性散射的中子以用于 (通过分析非弹性散射的中子) 研究如磁激发. 当该仪器用来收集弹性散射 (衍射) 时, 三重轴谱仪的检测器通常只在仪器的基面上收集数据, 从而使所得到的自旋密度信息减少为在仪器基面上的投影. 与此不同, 一个标准的衍射仪可收集在三维空间的衍射数据.

加拿大的 Bertram N. Brockhouse 教授和美国的 Clifford G. Shull 教授获 1994 年诺贝尔物理学奖以分别奖励他们发展中子能谱和中子衍射的贡献^[31]. 如诺贝尔奖委员会所指出, “简单的说, Shull 帮助回答原子是在哪里而 Brockhouse 帮助回答原子在‘做’什

么”^[31].

用平行 (↑) 或反平行 (↓) 极化中子束从单晶所得到的衍射给出布拉格衍射 (\mathbf{k} 或 hkl), 其强度分别为 I^+ 和 I^- . 它们的强度取决于核结构因子 F_N 和磁结构因子 F_M ^[32-38]. 磁结构因子则是自旋密度 $M(\mathbf{r})$ 的傅立叶转换公式(2). $M(\mathbf{r})$ 也被称为磁化 (或未配对电子) 密度. 为了简便起见, 我们将不考虑轨道磁化的影响^[39]. 如果存在轨道磁化, 分析方法相似, 但可能需要用稍微复杂些的公式. 极化中子衍射实验中所得到的是公式(3)中的翻转比 $R(\mathbf{k})$ ^[32-38].

$$F_M(hkl) = F_M(\mathbf{k}) = \int M(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (2) \quad [35-38]$$

$$R(\mathbf{k}) = R(hkl) = \frac{I^+}{I^-} = \frac{F_N F_N^* + 2pq^2 (F_N F_M^* + F_M F_N^*) + q^2 F_M F_M^*}{F_N F_N^* - 2pq^2 (F_N F_M^* + F_M F_N^*) + q^2 F_M F_M^*}, \quad (3) \quad [35-28]$$

公式中 I^+ 和 I^- 分别为用平行 (↑) 或反平行 (↓) 极化中子束在给定点所得到的布拉格衍射 (\mathbf{k} 或 hkl) 的强度; q 为反射矢量 (\mathbf{k} 或 hkl) 和外磁场方向间角 α 的正弦 ($q = \sin \alpha$); p 为入射中子束的极化率; e 为极化中子的翻转率.

核结构因子 F_N 和磁结构因子 F_M 都是复数 ($F_{N,M} = F'_{N,M} + i F''_{N,M}$; $F_{N,M}^* = F'_{N,M} - i F''_{N,M}$). 因此无法直接从翻转率 $R(\mathbf{k})$ 得到磁结构因子. 如果晶体属中心对称空间群, 则虚数部分 F''_N 和 F''_M 均为零. 在这种情况下, 公式(3) 变成公式(4) 可从翻转率测定磁结构因子.

$$R(\mathbf{k}) = R(hkl) = \frac{I^+}{I^-} = \frac{F_N^2 + 2pq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}{F_N^2 - 2epq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}. \quad (4)$$

极化中子衍射实验前通常通过非极化中子衍射试验来测定晶体的结构, 以得到核结构因子及吸收系数. 然后用这些结果通过公式(4)计算磁结构因子 F_M 和自旋密度 $M(\mathbf{r})$.

1.4 数据处理^[35-38]

推算自旋密度图需要复杂的晶体计算. 一些免费的计算程序, 如 Matthewman 等人所开发的

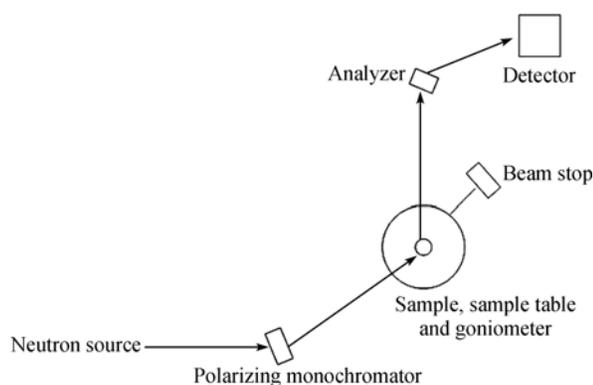


示意图 2 一个典型的三重轴谱仪/衍射仪的基本结构^[27-29]

Cambridge Crystallography Subroutine Library (CCSL), 可用来进行计算^[40]. 磁结构因子计算后, 须通过傅立叶转换成自旋密度 $M(\mathbf{r})$. 这与在 X 射线单晶衍射试验中结构因子转化为电子密度从而给出化合物的结构一样. 因使用最先进高灵敏度的 CCD 探测器和高强度的 X 射线束, X 射线衍射可以给出很多可观测到的数据及高数据/参数比率. 相比之下, 在一个自旋密度实验中, 一般可得到的磁结构因子则少很多(如在下文将讨论 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 的实验中^[30]沿两个不同晶体轴只有 17 和 28 个). 这主要是由于中子流强度低得多及分子化合物中的氢原子对中子的非相干散射所引起的相当大的噪音.

已有几个从单晶极化中子衍射试验计算自旋密度的方法. 这些方法属于两种类型: (1) 直接(无模型)法; (2) 参数模型法^[35-38,41]. 直接法只使用实验数据并不设限制. 使用参数模型法, 需要对所研究的化合物有很好的理解以制定一个模型. 由于参数的数目需少于翻转率(或磁结构因素)的数目, 因此需设限(假设)以减少参数的数目.

直截了当的无模型法是一个经典的方法, 通过对所获得的磁结构因子进行傅立叶转换以计算自旋密度公式(5).

$$M(\mathbf{r}) = M(x, y, z) = 1/V \sum_{h, k, l} F_M(h, k, l) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}, \quad (5)^{[36,41]}$$

由于所测量的磁结构因子数目少, 未测量的傅立叶系数作为零处理^[36]. 此外, 也不使用 F_M 的标准偏差. 由于这些因素, 往往得到较差的, 有时甚至是错误的, 自旋密度图. 对大晶胞和低对称性的分子化合物, 这是一个特别严重的问题. 一般情况下, 使用经典的傅立叶转换方法仅限于中心对称的晶体.

最大熵 (MAXENT) 法是另一个直接法, 它是基于 Bayesian 统计技术^[41,42]. 由于所测量磁结构因子数量有限及所需优化的参数数量大, 所以可得到许多符合所测磁结构因子的 3 维自旋密度图. MAXENT 法为每一个图算出概率, 并选出具有最高概率的自旋密度图. 这张图具有最大的玻尔兹曼熵. 从该法所得的结果对未测的布拉格反射敏感, 因此通常比前述经典傅里叶转换法所得的结果好.

参数模型法有两个. 多极扩展技术 (multipolar expansion technique) 法最初是用来从 X 射线衍射测

分子中电子密度的^[43,44]. 该法用以原子为中心的一套球型谐波函数来计算自旋密度. 用这些函数的密度(振幅)和径向指数作为参数加以优化. 第二个参数模型法称为波函数方法^[45]. 该法用在磁性点上的 Slater 原子轨道来构造 Hartree-Fock 型磁波函数. 而参数则为磁性点上的自旋密度和原子轨道的径向指数.

2 自旋密度的研究

以下举几例来总结极化中子衍射 (PND) 在研究一些无机和有机化合物自旋密度中应用. 这些例子表明 PND 可提供化合物中未配对电子和成键方面一些独特的信息. 有一些化合物可能存在如自旋倾斜^[46]等一些复杂因素, 但这些因素可通过使用一些相应的理论来处理或分析. 为避免混淆, 我们选择了不存在这些复杂因素或这些因素可忽略不计的例子. 另外, 在所用的实验条件下, 核自旋通常不极化^[3].

2.1 $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$

单分子磁体 (SMM), 即通过过渡金属离子间强大的相互作用所形成的磁性分子簇, 是现在被广泛研究的一个领域. $\{[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}\}^+ [\text{Br} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]^-$ (Fe_8Br_8 ; tacn = 1,4,7-triazacyclononane) 及其类似物 $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_{4.3}(\text{ClO}_4)_{3.7} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe_8pcl) 可以作为一种在金属酶和金属蛋白中分子簇的模型. 另外这些分子簇是纳米磁体. 它们也可用来观察量子效应和经典的磁行为^[47,48].

这两个 Fe_8 分子簇的核心部分为 $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$, 每个三价铁离子的自旋为 5/2. 所有的铁离子是通过氧桥和羟基桥联在一起的. 图 2 给出 Fe_8pcl 中的 Fe_8 分子簇核心部分. 该结构中存在一个对称中心和四个独立的铁离子, Fe1-Fe4. 磁性测量表明, 由于高自旋 Fe(III) 离子 ($S = 5/2$) 间的反铁磁相互作用, 分子的磁基态为 $S = 10$. 换言之, 八个 Fe(III) 离子中的六个自旋向上, 另两个自旋向下, 从而使这个 Fe_8 分子簇的净自旋为 $S = 4 \times 5/2 = 10$. 但是, 八个 Fe(III) 离子中谁的自旋向上, 谁的向下则不清楚. 极化中子衍射在提供答案中发挥了独特的作用.

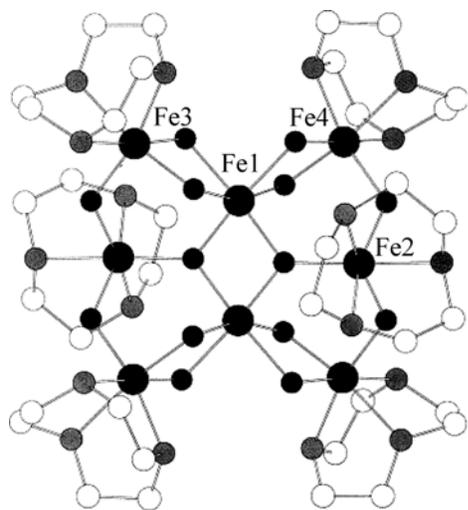


图2 Fe_8pCl 中 $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ 的结构
从文献[47]转载

作者对 Fe_8Br_8 和 Fe_8pCl 进行了极化中子衍射研究. 我们将先讨论后者. 实验在法国 Saclay 市 Laboratoire Léon Brillouin (LLB) 实验室的 5C1 极化中子衍射仪上进行. 在 2 K 温度, 7 T 的磁场下一共收集了 362 翻转率 $R(\mathbf{k})$. 如图 2 所示, Fe_8pCl 是一个具中心对称的分子簇[47]. 因此可以通过公式(4)直接得到磁结构因子 F_M . 最大熵 (MAXENT)[42] 和多极扩展技术[43,44] 法都被用来计算它的自旋密度. 在这个 Fe_8 分子簇中, 自旋密度基本上集中在铁离子上 (图 3),

而有机配体上的自旋密度非常小, 与实验误差的大小相似. 表 2 给出自旋密度. $\text{Fe}(2)$ 离子的自旋向下, 而其他三个铁离子的自旋向上. 八个铁离子的总自旋 = $17.5(4) \mu_B$, 与实验值 $19 \mu_B$ 相近. μ 是由未配对电子数 n 所确定的磁矩公式(6). 两者都被用来表达未配对电子密度:

$$\mu(\text{波尔磁子单位}, \mu_B) = \sqrt{n(n+2)}. \quad (6)$$

在研究 Fe_8pCl 之前, 作者先研究了 Fe_8Br_8 分子簇. Fe_8Br_8 的极化中子衍射实验在 ILL 的 D3 衍射仪上进行, 在 2 K 温度, 4.6 T 磁场下收集了 198 翻转率 $R(\mathbf{k})$ [48]. Fe_8Br_8 晶体属非中心对称空间群. 因此, 它的核结构和磁结构因子都有虚数公式(3), 无法从翻转率直接获得 F_M . 最大熵 (MAXENT) 法和多极扩展技术法都被用来计算自旋密度 $M(\mathbf{r})$. 所得到的结果与 Fe_8pCl 相似 (图 3 和表 2). 唯一例外的是自旋密度图偏离从 $\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6$ 中心所假定的 D_2 对称性[47,48]. 这一缺陷导致研究上面所讨论的对具中心对称 Fe_8pCl 的研究, 以查看 Fe_8Br_8 分子簇中自旋分布非对称性是否有意义或是由于对这个非中心对称结构的数据优化过程中所产生的假象[47]. 因为 $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6] \text{Br}_{4.3}(\text{ClO}_4)_{3.7} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{Fe}_8\text{pCl})$ 的自旋分布对称, 所以 $\{[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6] \text{Br}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}\}^+ [\text{Br} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]^-(\text{Fe}_8\text{Br}_8)$ 的自旋密度图是一个假象.

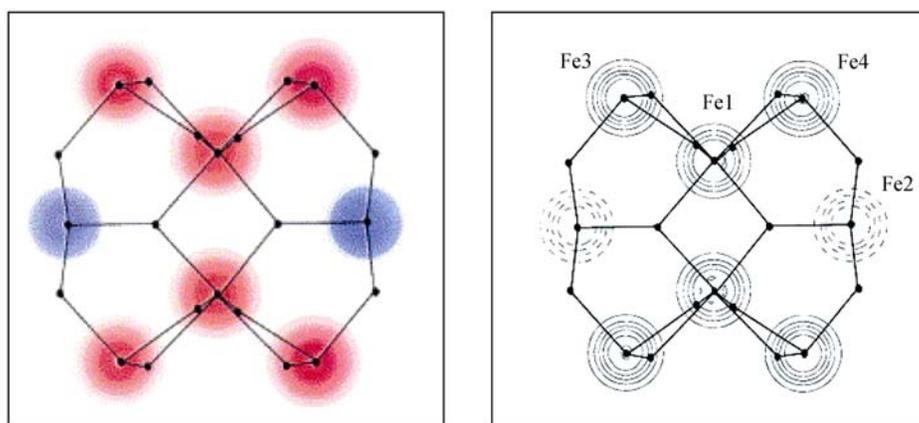


图3 在 Fe_8pCl 分子簇中的, 与蝴蝶结构垂直的 Fe_8 磁化密度地图

在右边的黑白照片中, 实线是正 (向上) 的等高线. 虚线是负 (向下) 的等高线, 每一步 $0.5 \mu_B/\text{\AA}^2$. 图 2 给出所有标记的铁原子. 从文献[47]转载

表 2 Fe_8pcl 分子簇中的自旋密度^[47]

原子	自旋密度 (μ_B)
Fe(1)	3.84(17)
Fe(2)	-3.56(10)
Fe(3)	4.32(13)
Fe(4)	4.15(13)
总和(8 个 Fe 原子)	17.5(4)

2.2 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

氰基桥联的一类化合物具有不寻常的磁性, 这一性质一直吸引着人们对它们的研究. 之前, 已经对以七氰基钼为基础, 2 维的 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分子磁体的结构和磁性作了探讨. 然而, 一直对 $\text{Mn}^{2+}-\text{Mo}^{3+}$ 之间的相互作用存有争议. 在 2007 年, Gillon 等报道发现 $\text{Mn}^{2+}-\text{Mo}^{3+}$ 之间通过氰基桥进行反铁磁交换相互作用^[49,50].

该化合物的晶体结构已被报道过, 属非中心对称的 C_2 空间群. 优化改进后, 空间群改为中心对称的 $C2/c$. 图 4 为在 193(2) K 所得包括氢原子位子的 X 射线结构. 在 50 K 进行中子衍射以提供氢原子位置和低温核结构因子 F_M . 极化中子实验在法国 Saclay 市 Laboratoire Léon Brillouin (LLB) 实验室的 5C1 极化中子衍射仪上进行. 在 4 K 温度, 3 T 磁场下, 共得 42 个独特的衍射点. 用多极扩展技术优化所得到的金属原子的自旋密度列在表 3 中.

$\text{Mn}(\text{II})$ 和 $\text{Mo}(\text{III})$ 的自旋态分别为 $S = 5/2$ 和 $S =$

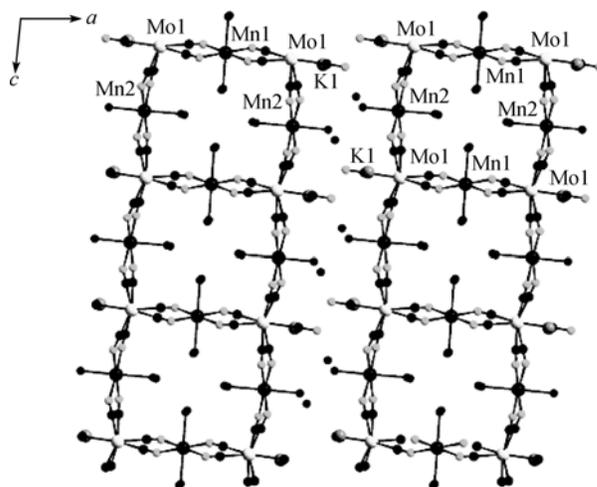


图 4 在 ac 面上 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

从文献^[49]转载

1/2. 最初, 实验所得的自旋密度远低于由 $S_{\text{Mn}} = 5/2$ 和 $S_{\text{Mo}} = 1/2$ 所预期的 $5 \mu_B$ 和 $1 \mu_B$. 对一个 $\{\text{Mn}_3\text{Mo}_2\}$ 单元, 所测自旋密度为 $10.75(4) \mu_B$. 而根据磁化率测量预期值为 $12.8 \mu_B$. 为了纠正这一差别, 进行了第二个轮用多极扩展技术法的数据优化. 结果表明, $\text{Mo}(\text{III})$ 的自旋密度为 $-0.91(6) e$, 相当于局部自旋为 $S = 1/2$. 因此, 自旋密度集中在 $\text{Mo}(\text{III})$ 离子上, 只有 9% 移位到配体上. 同样, $\text{Mn}(\text{I})$, $\text{Mn}(\text{II})$ 的自旋密度也在预期值内, 只有分别 3% 和 1% 的自旋密度移位到氰基配体上 (图 5). 从 $\text{Mn}(\text{II})$ 离子移位到氰

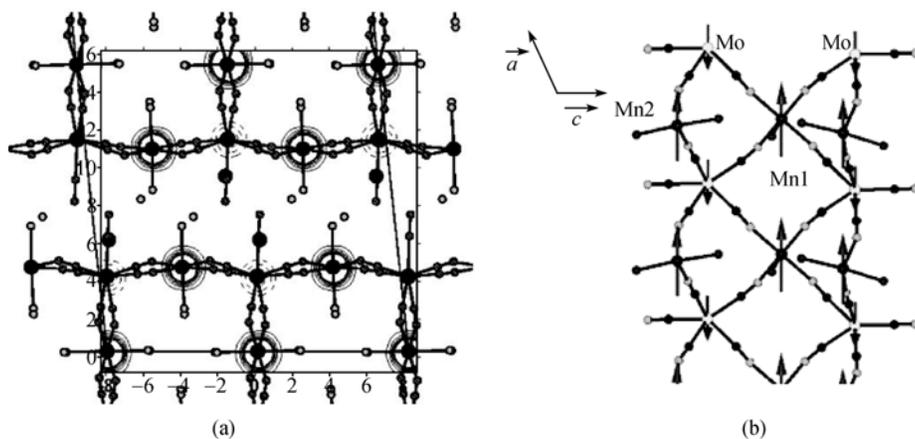


图 5

(a) 投影在 b 面上 $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的自旋密度地图. 实线是正的等高线. 虚线是负的等高线. (b) 磁结构模型. 从文献^[49]转载

表 3 $K_2[Mn(H_2O)_2]_3[Mo(CN)_7]_2 \cdot 6H_2O$ 中的自旋密度^[49]

原子	自旋密度 (μ_B)
Mo(1)	-0.91(6)
Mn(1)	4.83(6)
Mn(2)	4.93(5)
总和	12.87(12)

基配体上的电子自旋密度小于Mo(III) 离子迁移到氰基配体上的自旋密度. 这一结果与第二过渡金属钼比第一过渡金属锰更易生成共价键 (d轨道更扩展) 相符. 这一点将在下一例Ru(acac)₃ 中更详细地讨论. 以前的实验值为 10.75(4) μ_B . 使用多极扩展技术优化法所得的新实验值为 13 μ_B . 这项工作的主要成果包括证明Mn(II) 和Mo(III) 离子的自旋分别向上和向下. 另外这两种金属离子通过CN桥反铁磁耦合, 形成一个亚铁磁固体.

2.3 乙酰丙酮钌(III) Ru(acac)₃

Ru(acac)₃ 是一个只含一个未配对电子的化合物. 前两例的重点是金属原子间的反铁磁相互作用, 而此例则研究化合物中金属和配体上小的自旋密度.

如前所述, 极化中子衍射探测波函数和化学键空间, 而不是能量方面的性能. 相对于第一系列过渡金属, 第二和第三系列过渡金属的电子更弥漫. 第二和第三过渡金属配合物中金属轨道的能量和广度可能与配体匹配得更好. 因此, 这些配合物中金属-配体间成共价键的程度预期应比第一过渡金属配合物中更高. Reynolds等因此选择低自旋, d^5 Ru(acac)₃ 进行X射线和极化中子衍射的研究. 另外进行了磁化率的测量以及配位场模型和泛函密度理论 (DFT) 的计算以调查该配合物的结构, 共价键和极化自旋性质. 在他们的工作之前, 已对该配合物用单晶X射线衍射进行了结构测定^[51]及用电子顺磁共振和磁化率测量了磁性^[52-59].

在研究Ru(acac)₃ 之前, Reynolds等曾用极化中子衍射探索重过渡金属配合物. 这些化合物是在 [AsPh₄][TcNCl₄] 中的 [TcNCl₄]⁻ 和铯钼明矾中的 [Mo(OD₂)₆]³⁺^[60-62]. 他们选择另一个第二系列过渡金属化合物Ru(acac)₃ 以了解在何种程度上金属-配体的共价键延伸到含 π 电子的配体上^[30]. 实验中使用了

Ru(acac)₃ 的 Λ - Δ 外消旋混合物. Reynolds等先前已用单晶X射线衍射在 10.5(5), 92(1) 和 293(2) K测定了其中心对称的结构 (属 $P2_1/c$ 空间群). 这些结构测定表明晶胞中有两个单独的分子, 每一个的占有率为一半 (图6)^[30]. 有证据表明, 在这个外消旋晶体中, Ru-acac 环间存在相互作用, 导致晶体结构的失真和无序. 这使得分析极化中子衍射数据更加困难.

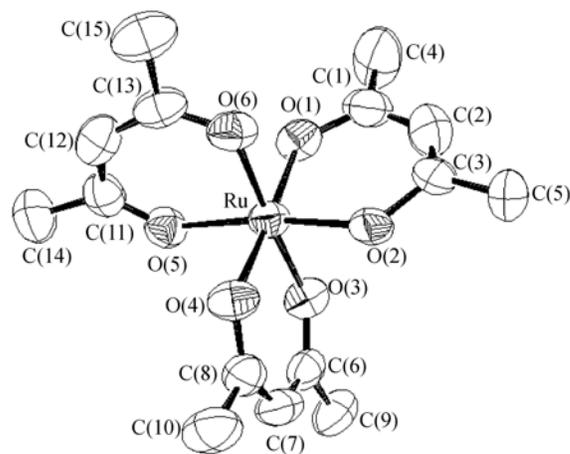


图 6 Ru(acac)₃ 的ORTEP 图; 热椭球表示 50%的概率. 晶体的无序已被删除以更清晰得显示化合物的结构
从文献^[30]转载

因为无法在很低温度下进行极化中子单晶衍射, 该配合物的核结构因子通过从 10.5 K粉末中子衍射数据估计所得. 极化中子衍射实验在美国橡树岭国家实验室 (ORNL) HFIR的HB-1 三轴分光计/衍射仪上进行. 如前所述, 三轴衍射如HB-1 通常只给出在基面上的极化中子衍射. 这进一步限制了可收取的翻转率 $R(hkl)$ 的数目. 对Ru(acac)₃ 一共收集了两套独特的翻转率 $R(hkl)$: 28 个外部磁场沿晶体 b 轴 ($H // b$) 和 17 个外部磁场沿晶体 c 轴 ($H // c$) 的翻转率. 作者利用波函数方法和ASRED软件程序进行了自旋密度模型的计算^[63].

实验所获得的独立的翻转率数目很少, 而 Ru(acac)₃ 中独立的原子数目较大. 因此, 模型计算中用了一些制约因素和假设. 对Ru原子的包含轨道和旋转部份的磁化密度使用球形化处理. 对配体, 曾假设自旋密度只在环上 (含有O和中心C原子的 $2p_\pi$

表 4 由密度泛函理论计算和极化中子衍射实验所得的Ru(acac)₃中的自旋密度 (单位: 电子)^{a)}[30]

	Ru	O(1)	C(1)	C(2)	O(5)	C(11)	C(12)
² A _{cal}	0.834	0.005	0.007	-0.002	0.028	-0.016	0.056
² B _{cal}	0.831	0.036	-0.025	0.075	0.013	-0.003	0.019
H // <i>b</i>	0.96(4)	0.007(16)	-0.056(15)	-0.087(16)	0.06(2)	-0.04(3)	0.07(4)
H // <i>c</i>	1.76(11)	-0.10(5)	-	-0.02(9)	-0.06(4)	0.03(6)	-0.28(7)

a) 自旋密度的单位在此用未配对电子 (n) 的数目表示. 见前面关于使用磁矩代表自旋密度的讨论 公式(6). 原始数据中估计标准偏差 (esd) 大的数据已四舍五入

轨道), 而不是在甲基[例如, C(4), C(5), C(9), C(10), C(14), 和C(15)] 上. 此外, 假定磁化分布位于原子的中心^[30]. 初步优化的自旋密度显示, 含O(3)-O(4)和O(5)-O(6) 原子的第 2 和第 3 环相似, 且它们与含O(1)-O(2)原子的环 1 不同. 因此以后的优化计算约束使在两个类似环上的自旋密度相等, 从而减少参数的数目到八个.

作者也用Amersterdam密度泛函 (ADF) 法对Ru(acac)₃进行了没有限制的计算^[64-66]. 当外部磁场沿晶体的 *b*和*c*轴的方向时, 分子的基态²E分成H//*c*的²B和H//*b*的²A态.

通过PND实验和理论计算所得的自旋密度总结于表 4 中^[30]. 虽然这些从PND实验所得的自旋密度最多是半定量的, 但可以得出下面的结论: (1) 从H2*b*所得的数据涉及²A态, 而从H//*c*所得的数据涉及²B态; (2) Ru(III) 离子与配体间的共价键程度很大, 约 40%未配对电子的自旋移位到配体上; (3) 成键电子沿外磁场的自旋极化度很大, 至少与共价键的效应相当. 成键电子已配对, 一般对自旋密度无贡献. 但这里作者用成键电子在外磁场下的自旋极化来解释所得的自旋密度. 成键电子的自旋极化增加了Ru 离子上的自旋密度, 而与配体成共价键则减少Ru 离子上的自旋密度. 作者认为成键电子自旋极化对H//*c*的影响大大超过了对H//*b*的影响, 从而导致在H//*c*时Ru(III) 离子的自旋密度超过在H//*b*时的自旋密度. 泛函密度理论的计算给出的²A的自旋密度与PND实验所得相似. 这些计算所给出的由于共价而移位的自旋密度也相当好. 但是这些计算严重低估了成键电子的自旋极化. Ru(III)离子上在第²B态的自旋密度 (0.831 e) 明显低于从PND所得的实验值 [1.76(11) e].

2.4 Nitronyl nitroxide自由基^[36,37,40,67]

许多极化中子衍射的研究重点放在含非配对 d 电子的金属化合物. 这里关于有机自由基工作是一些对自旋密度最详细的研究. 下面所讨论的有机自由基相对较小, 实验给出大量的翻转率数据, 这样可使用直接法 (最大熵法) 获得这些自由基上的自旋密度.

该工作之前, 已研究了类似的有机自由基以探索它们作为磁性材料的应用^[68-70]. 这些工作研究自由基作为有机物质的基础材料以及金属络合物中的配体. 这些自由基或金属络合物的固体中存在很强的相互作用, 影响了这些自由基或金属络合物的整体磁性. 极化中子衍射的研究获得在phenyl nitronyl nitroxide (图 7(a)) 上定量的自旋密度分布, 以与该自由基做配体的金属配合物作比较. 对phenyl nitronyl nitroxide 的类似物NitPy(C≡C-H) (图 7(b))也进行了研究以了解通过氢键的磁相互作用. 另外Nit-Me (图 7(c)) 被用作配体与Cu(II) 离子形成一个配合物以研究含nitronyl nitroxide的配合物中的自旋密度.

Nitronyl nitroxide自由基, 如phenyl nitronyl nitroxide, 自旋为 1/2^[36,37]. 作者在法国Centre d'Etudes

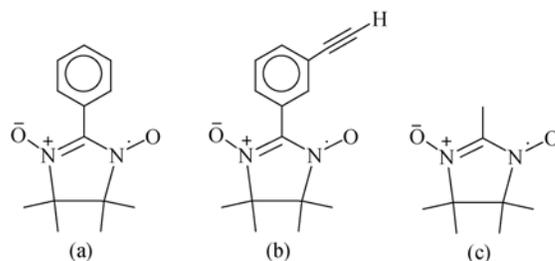


图 7

(a) Phenyl nitronyl nitroxide; (b) NitPy(C≡C-H); (c) Nit-Me^[36,37]

Nucleaires de Grenoble 中心的DN2 极化中子衍射仪上, 8 T, 5 K 的低温磁场下收集PND数据. 另在 6 K 温度下在 DN4 四圆中子衍射仪上获得晶体结构及核结构因子 F_N . 用最大熵 (MAXENT) 直接方法来磁处理结构因子 F_M 以获得有机自由基的自旋密度. 量子化学从头计算也被用来获得自旋密度以与实验结果相比较.

如图 8 所示, 与外磁场方向相同的未配对电子的密度延伸到两个氧原子 [O(3) 和O(4)] 和两个氮原子 [N(3) 和N(4)] $2p_z$ 轨道上的程度一样, 且两个 NO 基团上的自旋密度相同. 桥联两个NO 基团的 sp^2 碳原子C(20) 上带负的电子密度. 大部分自旋密度集中在这两个 NO 基团和桥联的碳原子上^[41]. 苯环上观察到 $+/-/+/-$ 交替的弱自旋密度. 它们很小, 达到实验准确性的限度.

NitPy(C≡C-H)中 C6≡C7-H16 上的氢原子 (H16) 和相邻分子的O1 原子存在氢键, C6≡C7-H16...O1, 导

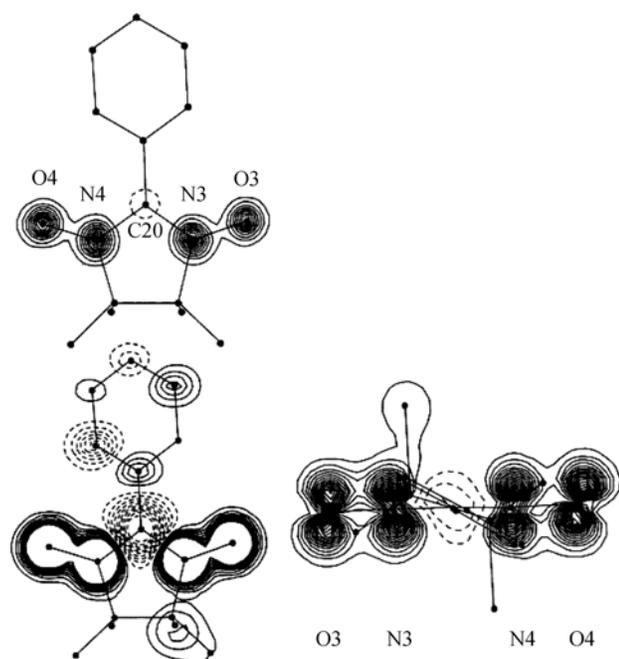


图 8 Phenyl nitronyl nitroxide 中的自旋密度分布在 nitroxide 面上的投影 (左). 左上: 粗等高线 (每一步: $0.1 \mu_B/\text{\AA}^2$). 左下: 细等高线 (每一步: $0.01 \mu_B/\text{\AA}^2$). 沿 π 面的投影 (右). 实线是正自旋密度的等高线, 虚线是负自旋密度的等高线. 中心对称空间群: $P2_1/c$

从文献^[41]转载

致曲折的链型结构. 在 4.75 K 的PND实验 (图 9) 显示大部分的自旋密度集中在两个NO 基团及桥联它们的C8 原子上. NO 基团上为正的, C8 原子为负的. 最有趣的发现是, H16 原子上有很大的自旋密度 [$0.045(10) \mu_B$]. 反过来这可能是影响链稳定性中磁耦合的一个重要因素^[36,37,67]. 与phenyl nitronyl nitroxide 不同, NitPy(C≡C-H) 上的两个氧原子上的自旋不相等 (图 9)^[67]. 在O(1) 上的磁矩 (μ_B) 为 $0.203(10) \mu_B$, 比在O(2)上的 $0.278(7) \mu_B$ 小. 这两个O原子上磁矩较大的差别被认为是由于O(1) 原子转移它的一部分磁矩到nitronyl nitroxide 基团上.

利用有机自由基 Nit-Me, 合成了nitroxide的金属配合物, 如Cu(hfac)₂Nit-Me(hfac = hexafluoroacetylacetonate; Nit-Me的结构给在图 7 中)^[71]. Cu(hfac)₂Nit-

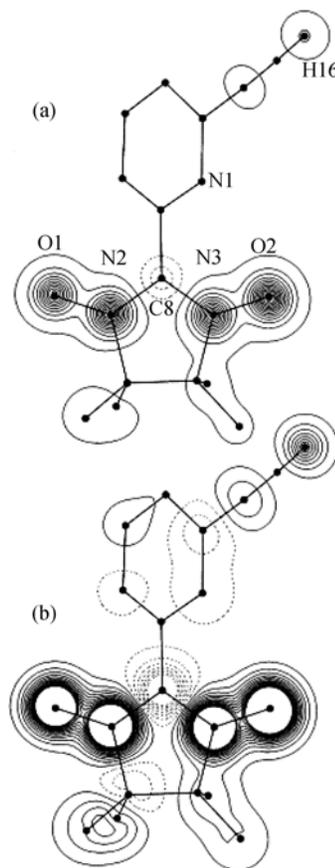


图 9 NitPy(C≡C-H) 中的自旋密度分布在 nitroxide 面上的投影. 上: 粗等高线 (每一步: $0.04 \mu_B/\text{\AA}^2$). 下: 细等高线 (每一步: $0.008 \mu_B/\text{\AA}^2$). 中心对称空间群: $P2_1/c$

从文献^[39]转载

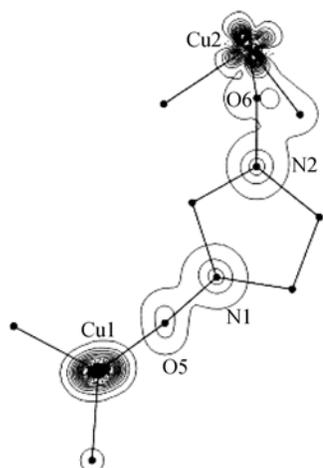


图 10 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{Nit-Me}$ 中的自旋密度分布 (等高线每一步: $0.2 \mu_B/\text{\AA}^2$). 中心对称空间群: $P-1$
从文献[71]转载

Me 含有一个由六个氧原子组成的八面体 $\text{Cu}(\text{II})$ 中心. 六个氧原子中的两个来自 nitroxide 自由基的一部分, 从而形成一个含金属离子的无限链状结构. 图 10 显示 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中沿 π^* 方向的自旋密度分布. 结果与图 7(a) 和 8 所示的 phenyl nitroxide 衍生物相似. 铁磁相互作用表明除 sp^2 的碳原子外的正的自旋密度. 两个 NO 基团上平分未配对电子. 金属和自由基配体间的一个弱耦合作用造成两个 NO 基团间一些小的自旋密度转让^[36,37].

总之, 极化中子衍射是一个很好的直接探索化合物顺磁特性的工具. 如该文例子所示, 该技术在化学中应用广泛. 以后越来越容易使用到世界各地的极化中子衍射用户设施来对许多顺磁物进行自旋密度分布的探讨, 作出新的发现. 通过本文中介绍的实例以及它们的背景及应用, 我们希望读者获得了一些极化中子衍射的基本知识.

致谢 该工作由 JINS 奖学金和美国国家科学基金会 (批准号: CHE-0516928) 资助. 作者感谢 Drs. Garry J. McIntyre and Christina M. Hoffmann and Prof. Philip A. Reynolds (阮努斯教授) 对该文所提的建议.

参考文献

- 1 Becini A, Gatteschi D. EPR of Exchange Coupled Systems. Berlin: Springer-Verlag, 1990
- 2 Willett R D, Gatteschi D, Kahn O. Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems. Dordrecht: Reidel, 1985. 207—240
- 3 Gatteschi D J. Physical techniques for the investigation of molecular magnetic clusters. J Phys Chem B, 2000, 104: 9780—9787 [\[DOI\]](#)
- 4 Sharp R R. Paramagnetic NMR. Nucl Mag Res, 2005, 34: 553—596 [\[DOI\]](#)
- 5 Bertini I, Luchinat C, Parigi G, Pierattelli R. Perspectives in paramagnetic NMR of metalloproteins. Dalton Trans, 2008, 3782—3790
- 6 Hoffman B M. ENDOR of metalloenzymes. Acc Chem Res, 2003, 36: 522—529 [\[DOI\]](#)
- 7 Chen D F, Liu Y T, Gou C, Ye C T. Development of neutron scattering on 60 MW research reactor in CIAE. Physica B, 2006, 385-386: 966—967 [\[DOI\]](#)
- 8 Wei J, Chen H, Chen Y, Chen Y, Chi Y, Deng C, Dong H, Dong L, Fang S, Feng J, Fu S, He L, He W, Heng Y, Huang K, Jia X, Kang W, Kong X, Li J, Liang T, Lin G, Liu Z, Ouyang H, Qin Q, Qu H, Shi C, Sun H, Tang J, Tao J, Wang C, Wang F, Wang D, Wang Q, Wang S, Wei T, Xi J, Xu T, Xu Z, Yin W, Yin X, Zhang J, Zhang Z, Zhang Z, Zhou M, Zhu T. China Spallation Neutron Source: Design, R&D, and Outlook. Nucl Instrum Meth A, 2009, 600: 10—13 [\[DOI\]](#)
- 9 Wilson C C. Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials. Singapore: World Scientific, 2000
- 10 Larese J Z. Neutron scattering. In: Scott R A, Lukehart C M, eds. Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry. Chichester: Wiley, 2007. 291—313
- 11 Long G J. Neutron diffraction. In: McCleverty J A, Meyer T J, eds. Comprehensive Coordination Chemistry II. Amsterdam: Elsevier, 2003. 83—90
- 12 Dianoux A-J, Lander G. Neutron Data Booklet. 2nd ed. Philadelphia: Old City Publishing, Philadelphia, PA, USA, 2003
- 13 McIntyre G J, Lemee-Cailleau M H, Wilkinson C. High-speed neutron Laue diffraction comes of age. Physica B, 2006, 385-386: 1055—1058 [\[DOI\]](#)

- 14 Gukasov A, Goujon A, Meuriot J-L, Person C, Exil G, Koskas G. Super-6T2, a new position-sensitive detector polarized neutron diffractometer. *Physica B*, 2007, 397: 131—134 [\[DOI\]](#)
- 15 West C D, Farrar M B. Upgrading scientific capabilities at the high-flux isotope reactor. *Physica B*, 1997, 241-243: 46—47 [\[DOI\]](#)
- 16 Mason T E, Abernathy D, Anderson I, Ankner J, Egami T, Ehlers G, Ekkebus A, Granroth G, Hagen M, Herwig K, Hodges J, Hoffmann C, Horak C, Horton L, Klose F, Lares J, Mesecar A, Myles D, Neufeld J, Ohl M, Tulk C, Wang X L, Zhao J. The spallation neutron source in oak ridge: A powerful tool for materials research. *Physica B*, 2006, 385 – 386: 955—960 [\[DOI\]](#)
- 17 Meigo S-I, Ohi M, Kai T, Ono T, Ikezaki K, Haraguchi T, Fujimori H, Sakamoto S. Beam commissioning for neutron and muon facility at J-PARC. *Nucl Instrum Meth A*, 2009, 600: 41—43 [\[DOI\]](#)
- 18 Kennedy, S J. Construction of the neutron beam facility at Australia's OPAL research reactor. *Physica B*, 2006, 385-386: 949—954 [\[DOI\]](#)
- 19 Schultz A J. Single-crystal time-of-flight neutron diffraction. *Trans Am Cryst Assoc*, 1993, 29: 29—41
- 20 Nathans R, Pigott M T, Shull C G. The magnetic structure of Fe₃Al. *J Phys Chem Solids*, 1958, 6: 38—42 [\[DOI\]](#)
- 21 Lelievre-Berna E, Bourgeat-Lami E, Gibert Y, Kernavanois N, Locatelli J, Mary T, Pastrello G, Petukhov A, Pujol S, Rouques R, Thomas F, Thomas M, Tasset F. ILL polarized hot-neutron beam facility D3. *Physica B*, 2005, 356: 141—145 [\[DOI\]](#)
- 22 Courtois P, Hamelin B, Andersen K H. Production of copper and Heusler alloy Cu₂MnAl mosaic single crystals for neutron monochromators. *Nucl Instrum Meth A*, 2004, 529: 157—161 [\[DOI\]](#)
- 23 Jones G L, Dias F, Collett B, Chen W C, Gentile T R, Piccoli P M B, Miller M E, Schultz A J, Yan H, Tong X, Snow W M, Lee W T, Hoffmann C, Thomison J. Test of a continuously polarized ³He neutron spin filter with NMR-based polarization inversion on a single-crystal diffractometer. *Physica B*, 2006, 385-386: 1131—1133 [\[DOI\]](#)
- 24 Hussey D S, Rich D R, Belov A S, Tong X, Yang H, Bailey C, Keith C D, Hartfield J, Hall G D R, Black T C, Snow W M, Gentile T R, Chen W C, Jones G L, Wildman E. Polarized ³He gas compression system using metastability-exchange optical pumping. *Rev Sci Instrum* 2005, 76: 053503 [\[DOI\]](#)
- 25 Cicognani G, ed. *The Yellow Book 2008*. France: Institut Laue-Langevin, 2008. 34—35
- 26 Spaldin N A. *Magnetic Materials*. Cambridge: University Press, 2003. 46
- 27 Shirane G, Shapiro S M, Transquada, J M. *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer: Basic Techniques*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002
- 28 Schweizer J. Historical account of polarized neutrons in Grenoble. *Physica B*, 1999, 267-268: 9—20 [\[DOI\]](#)
- 29 Shull C G. Neutron diffraction. *Adv Mater Res*, 1967, 1: 29—50
- 30 Reynolds P A, Cable J W, Sobolev A N, Figgis B N. Structure, covalence and spin polarization in tris(acetylacetonato)ruthenium(III) studied by X-ray and polarized neutron diffraction. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1998, 559—569
- 31 Press Release for the Nobel Prize in Physics 1994, Nobel Foundation, 1994
- 32 Nathans R, Shull C G, Shirane G, Andresen A. The use of polarized neutrons in determining the magnetic scattering by iron and nickel. *Phys Chem Solids*, 1959, 10: 138—146 [\[DOI\]](#)
- 33 Kahn O. Chemistry and physics of supramolecular magnetic materials. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 647—657 [\[DOI\]](#)
- 34 Brown P J, Forsyth J B. The determination of beam polarization and flipping efficiency in polarized neutron diffractometry. *Brit J Appl Phys*, 1964, 15: 1529—1533 [\[DOI\]](#)
- 35 Brown P J, Forsyth J B, Mason R. Magnetization densities and electronic states in crystals. *Proc R Soc B*, 1980, 290: 481—495
- 36 Schweizer J, Ressouche E. Neutron scattering and spin densities in free radicals. In: Miller J S, Drillon M, eds. *Magnetism Molecules to Materials*. New York: Wiley-VCH, 2001. 325—355
- 37 Ressouche E. Investigating molecular magnetism with polarized neutrons. *Physica B*, 1999, 267-268: 27—36 [\[DOI\]](#)
- 38 Gillon B. Spin distributions in molecular systems with interacting transition metal ions. In: Miller J S, Drillon M, eds. *Magnetism Molecules to Materials*. New York: Wiley-VCH, 2001. 357—378
- 39 Barnes L A, Chandler G S, Figgis B N. Orbital magnetization in tetrachlorocobaltate(2-) (CoCl₄²⁻) and phthalocyaninatocobalt from polarized neutron diffraction. *Mol Phys*, 1989, 68: 711—735 [\[DOI\]](#)
- 40 Matthewman J C, Thompson P, Brown P J. The cambridge crystallography subroutine library. *J Appl Cryst*, 1982, 15: 167—173 [\[DOI\]](#)
- 41 Zheludev A, Bonnet, M, Delley B, Grand A, Ressouche E, Rey P, Subra R, Schweizer J. Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and *ab initio* calculations. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2019—2027 [\[DOI\]](#)

- 42 Papoular R J, Gillon B. Maximum entropy reconstruction of spin density maps in crystals from polarized neutron diffraction data. *Europhys Lett*, 1990, 13: 429—434[DOI]
- 43 Koritsanszky T S, Coppens P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis. *Chem Rev*, 2001, 101: 1583—1627[DOI]
- 44 Volkov A, Macchi P, Farrugia L J, Gatti C, Mallinson P, Richter T, Koritsanszky T. XD-2006. A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors. New York: Buffalo, 2006
- 45 Maruani J. *Molecules in Physics, Chemistry and Biology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1989. 111—147
- 46 Hong C S, Do Y. Canted ferromagnetism in a Ni^{II} chain with a single end-to-end azido bridge. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 193—195[DOI]
- 47 Gillon B, Sangregorio C, Caneschi A, Gatteschi D, Sessoli R, Ressouche E, Pontillon Y. Experimental spin density in the high spin ground state of the Fe₈pcl cluster. *Inorg Chim Acta*, 2007, 360: 3802—3806[DOI]
- 48 Pontillon Y, Caneschi A, Gatteschi D, Sessoli R, Ressouche E, Schweizer J, Lelievre-Berna E. Magnetization density in an iron(III) magnetic cluster. A polarized neutron investigation. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 5342—5343[DOI]
- 49 Gillon B, Goujon A, Willemin S, Larionova J, Desplanches C, Ruiz E, Andre G, Stride J A, Guerin C. Neutron diffraction and theoretical DFT studies of two dimensional molecular-based magnet K₂[Mn(H₂O)₂]₃[Mo(CN)₇]₂·6H₂O. *Inorg Chem*, 2007, 46: 1090—1099[DOI]
- 50 Larionova J, Kahn O, Gohlen S, Ouahab L, Clérac R. Structure, ferromagnetic ordering, anisotropy, and spin reorientation for the two-dimensional cyano-bridged bimetallic compound K₂Mn₃(H₂O)₆[Mo(CN)₇]₂·6H₂O. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 3349—3356[DOI]
- 51 Figgis B N, Reynolds P A, Murray K S, Moubaraki B. The ground state in tris(acetylacetonato)ruthenium(III) from low-temperature single-crystal magnetic properties. *Aust J Chem*, 1998, 51: 229—234[DOI]
- 52 Jarrett H S. Paramagnetic resonance in trivalent transition metal complexes. *J Chem Phys*, 1957, 27: 1298—1304[DOI]
- 53 DeSimone R E. Electron paramagnetic resonance studies of low-spin d⁵ complexes. Trisbidentate complexes of iron(III), ruthenium(III), and osmium(III) with sulfur-donor ligands. *J Am Chem Soc*, 1973, 95: 6238—6244[DOI]
- 54 Doddrell D M, Gregson A K. C¹³ NMR studies of some paramagnetic transition-metal acetylacetonates. Linewidth consideration. *Chem Phys Lett*, 1974, 29: 512—515[DOI]
- 55 Waysbort D. The contributions of metal and ligand spin densities to the ligand dipolar relaxation in paramagnetic complexes. *Chem Phys Chem*, 1978, 82: 907—909[DOI]
- 56 Doddrell D M, Pegg D T, Bendall M R, Gregson A K. Electron and nuclear spin relaxation in S = 1/2 paramagnetic transition-metal complexes. *Aust J Chem*, 1977, 30: 1635—1643
- 57 Doddrell D M, Pegg D T, Bendall M R, Gottlieb H P W, Gregson A K, Anker M. Carbon-13 spin-relaxation times in some paramagnetic transition-metal acetylacetonate complexes. Importance of ligand-centered relaxation. *Chem Phys Lett*, 1976, 39: 65—68[DOI]
- 58 Eaton D R. The nuclear magnetic resonance of some paramagnetic transition metal acetylacetonates. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 3097—3102[DOI]
- 59 Doddrell D M, Pegg D T, Bendall M R, Healy P C, Gregson A K. Temperature dependence of proton spin-lattice relaxation times in some paramagnetic transition metal acetylacetonate complexes. The possible influence of the Jahn-Teller effect on electron spin relaxation. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 1281—1282[DOI]
- 60 Figgis B N, Reynolds P A, Cable J W. Extreme covalence in the technetium-chlorine bond from polarized neutron diffraction. *J Chem Phys*, 1993, 98: 7743—7745[DOI]
- 61 Reynolds P A, Figgis B N, Forsyth J B, Tassel F. Covalence and spin polarization in tetraphenylarsonium tetrachloronitridotchnetate(VI) studied by polarized neutron diffraction. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1997, 1447—1453
- 62 Best S P, Figgis B N, Forsyth J B, Reynolds P A, Tregenna-Piggot P L W. Spin distribution and bonding in [Mo(OD₂)₆]³⁺. *Inorg Chem*, 1995, 34: 4605—4610[DOI]
- 63 Figgis B N, Reynolds P A, Williams G A. Spin density and bonding in the CoCl₄²⁻ ion in Cs₃CoCl₅. Part 2. Valence electron distribution in the CoCl₄²⁻ ion. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1980, 2339—2347
- 64 Guerra C F. *Methods and Techniques in Computational Chemistry*. Calgliari: STEF, 1995
- 65 Baerends E J, Ellis D E, Ros P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations. I. Computational procedure. *Chem Phys*,

- 1973, 2: 41—51 [\[DOI\]](#)
- 66 Te Velde G, Baerends E J. Numerical integration for polyatomic systems. *J Comput Phys*, 1992, 99: 84—98 [\[DOI\]](#)
- 67 Pontillon Y, Ressouche E, Romero F, Schweizer J, Ziessel R. Spin density in the free radical NitPy(C/C-H). *Physica B*, 1997, 234-236: 788—789 [\[DOI\]](#)
- 68 Brown P J, Capiomont A, Gillon B, Schweizer J. Spin densities in free radicals. *J Magn Magn Mater*, 1979, 14: 289—294 [\[DOI\]](#)
- 69 Kahn O. *Molecular Magnetism*. New York: VCH Publishers, 1993
- 70 Kinoshita M, Turek P, Tamura M, Nozawa K, Shiomi D, Nakazawa Y, Ishikawa M, Takahashi M, Awaga K, Inabe T, Maruyama Y. An organic radical ferromagnet. *Chem Lett*, 1991, 7: 1225—1228 [\[DOI\]](#)
- 71 Ressouche E, Boucherle J X, Gillon B, Rey P, Schweizer J. Spin density maps in nitroxide-copper(II) complexes. A polarized neutron diffraction determination. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 3610—3617 [\[DOI\]](#)

Polarized neutron diffraction and its application to spin density studies

Brenda A. DOUGAN & XUE ZiLing

Department of Chemistry, The University of Tennessee, Knoxville, TN 37996-1600, USA

Abstract: Spin density distributions in molecular compounds containing unpaired electrons have been studied by polarized neutron diffraction (PND). The spin density distributions provide a unique perspective of the magnetic properties of the compounds. The background and fundamentals of polarized neutron diffraction are summarized in this review, followed by examples of applications in inorganic and organic chemistry. Spin densities in several compounds that are obtained by polarized neutron diffraction are highlighted. Spin densities in single molecular magnet $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ and cyano-bridged $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{Mo}(\text{CN})_7]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ demonstrate how to obtain magnetic interaction in the complexes by PND. PND studies of $\text{Ru}(\text{acac})_3$, containing one single unpaired electron, shows small spin densities in this complex. Finally the use of PND in studying nitronyl nitroxide radicals is given. Our goal in this review is to illustrate how PND functions and how it serves as a sensitive tool in directly probing spin density in molecules.

Keywords: polarized neutron diffraction, spin (unpaired electron) density, paramagnetic, antiferromagnetic, magnetic structure factor